

УДК 531.138

ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF COMPOSITE MATERIALS PbO₂-TiO₂ DEPOSITED FROM SUSPENSION ELECTROLYTES

KNYSH V.A., VELICHENKO A. B.

*Ukrainian State University of Chemical Technology
valja-k67@yandex.ru*

Electrocatalytic activity of composite materials PbO₂-TiO₂ for oxygen-transfer reactions (oxygen evolution and electrochemical incineration of p-nitroaniline) was studied. It was shown that increasing the content of TiO₂ in the composite leads to an increase in both oxygen overpotential and oxidation rate of p-nitroaniline.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ PbO₂-TiO₂, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ СУСПЕНЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

КНЫШ В.А., ВЕЛИЧЕНКО А.Б.

*ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический
университет», valja-k67@yandex.ru*

В работе исследована электрокаталитическая активность композиционных материалов PbO₂-TiO₂ по отношению к реакциям выделения кислорода, а также процессам электрохимического разрушения п-нитроанилина. Показано, что с увеличением содержания TiO₂ в композиционных материалах возрастает как перенапряжение выделения кислорода, так и скорость разрушения п-нитроанилина в композите.

Диоксид свинца, является одним из перспективных и широко применяемых на практике электрокатализаторов [1, 2]. Электрокаталитическая активность анодов на основе диоксида свинца, может быть существенно увеличена за счет их модифицирования [3 - 6]. Известно, что реакции, протекающие при высоких анодных потенциалах, в частности, выделение кислорода и разрушение токсичных органических веществ, протекают через начальную стадию образования кислородсодержащих частиц радикального типа, адсорбированных на поверхности электрода [3]. При этом электрокаталитическая активность материалов данного типа зависит от природы хемосорбированных

кислородсодержащих частиц [3]. В зависимости от прочности связи с поверхностью электрода различают “инертные” и “лабильные” частицы. В конечном итоге их соотношение и определяет каталитическую активность электродов по отношению к тем или иным процессам. В данной работе исследовали влияние состава композиционных материалов $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ на электрокаталитическую активность по отношению к реакциям выделения кислорода, а также процессам электрохимического разрушения п-нитроанилина.

Методология исследований

Для получения композиционных материалов на основе диоксида свинца были использованы метансульфонатные суспензионные электролиты с концентрацией кислоты и ионов Pb^{2+} равной 0,1 М, которые обладают агрегативной устойчивостью, а размер частиц дисперсной фазы составляет в среднем 14 нм. Выбор п-нитроанилина в качестве модельной реакции был обусловлен возможностью проводить кинетические исследования по исходному веществу, так как его раствор окрашен. Для него выполняется закон Бугера-Ламберта-Бера, а график зависимости оптической плотности от концентрации представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат ($y=0,1068x+0,0864$; $r=0,998$).

Результаты и их обсуждение

Как было показано ранее [7, 8], при электроосаждении диоксида свинца из суспензионных электролитов формируются композиционные материалы, которые существенно отличаются от PbO_2 по составу, физико-химическим свойствам и электрокаталитической активности. Согласно полученным данным (рис. 1), перенапряжение кислорода на композиционных $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ материалах значительно выше, чем на PbO_2 электроде. Это является положительным моментом в тех случаях, когда анод работает в водных растворах при высоких поляризациях, а реакция выделения кислорода не является целевым процессом. При использовании композиционных анодов данного типа выход по току целевой реакции может возрасти за счет ингибирования РВК. Следует отметить, что увеличение содержания диоксида титана в композите ведет к росту перенапряжения РВК, вероятно, за счет увеличения поверхностной концентрации оксида вентильного металла. При этом центры данного типа обладают более высоким сродством к кислороду, что приводит к изменению соотношения лабильных и инертных форм кислородсодержащих частиц в сторону последних. Поскольку лимитирующей стадией РВК является

электрохимическая десорбция (перенос второго электрона), это вызывает закономерное увеличение перенапряжения выделения кислорода.

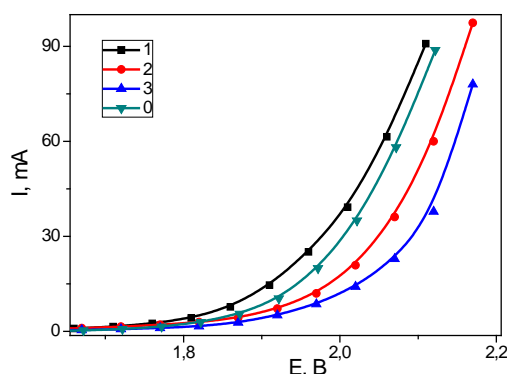


Рис. 1. Квазистационарные поляризационные кривые выделения кислорода в 1 МНClO₄ для электродов на основе диоксида свинца, полученных из растворов следующего состава: 0,1 М Pb(CH₃SO₃)₂ + 0,1 М CH₃SO₃H + x г/дм³ TiO₂: 1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 5,0

Согласно [9], общий механизм окисления органических соединений ароматической природы включает в себя первичную трансформацию до промежуточных продуктов хиноидной структуры, реакции раскрытия ароматического кольца и образования алифатических продуктов (в основном карбоновых кислот), а в предельном идеальном случае - полную минерализацию до CO₂ и H₂O. В конкретном случае анодного окисления п-нитроанилина, образуется довольно большое число промежуточных продуктов. При этом основными являются бензохинон и малеиновая кислота [10]. При длительном электролизе в растворе обнаруживаются только алифатические кислоты.

Время исчезновения промежуточных ароматических продуктов и изменение концентрации исходного вещества определяли из электронных спектров поглощения растворов при различном времени электролиза. Следует отметить, что процессы электроокисления п-нитроанилина на немодифицированном и модифицированных диоксидносвинцовых электродах протекают качественно одинаково и отличаются только скоростью. Это указывает на неизменность механизма окисления п-нитроанилина на различных материалах, что дает возможность проводить корректное сопоставление их электрокаталитической активности.

Интересные результаты получены для композиционных электродов на основе диоксида свинца, полученных из суспензионных метансульфонатных электролитов, содержащих в качестве дисперсной фазы наноразмерные частицы диоксида

титана. Как следует из табл. 1, скорость разрушения п-нитроанилина возрастает с увеличением содержания TiO_2 в композите, превышая, в предельном случае, до 1,8 раза лучшие показатели, полученные в метансульфонатных электролитах, не содержащих добавок ($1,68 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$). Перемешивание суспензионного электролита в процессе получения композиционного материала (0,1 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 0,1 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 5 г/л TiO_2 30 мин, 10 мА/см^2 , $t=25^\circ\text{C}$), приводящее к дополнительному росту содержания TiO_2 , позволяет достигнуть большего значения константы скорости п-нитроанилина, которая составляет $3,56 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, а снижение плотности тока осаждения до 5 мА/см^2 – $4,45 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. В последнем случае полученная константа скорости в 2,4 раза превышает лучшее значение, достигнутое в метансульфонатных электролитах, не содержащих добавок.

Таблица 1. Константа скорости реакции к электрохимического разложения п-нитроанилина на различных PbO_2 - TiO_2 анодах

Состав электролита осаждения (30 мин, 10 мА/см^2 , $t=25^\circ\text{C}$, $S_{\text{эл-да}}=3 \text{ см}^2$)	Константа скорости $k \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$
0,1 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 0,1 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 0,5 г/л TiO_2	2,32
0,1 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 0,1 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 1 г/л TiO_2	2,33
0,1 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 0,1 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 2 г/л TiO_2	2,76
0,1 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 0,1 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 5 г/л TiO_2	3,02

Увеличение скорости окисления п-нитроанилина на композиционных анодах PbO_2 - TiO_2 обусловлено, предположительно, ростом количества кислородсодержащих частиц с высокой прочностью связи, в том числе и за счет их генерации по фотохимическому механизму.

Выводы

Таким образом, на композиционных материалах PbO_2 - TiO_2 , наблюдается увеличение перенапряжения РВК, обусловленное ростом прочности хемосорбированного кислорода. Композиционные аноды данного типа представляют интерес для использования в тех случаях, когда возникает необходимость в подавлении нежелательного процесса выделения кислорода.

Показано, что электрокаталитическая активность композиционных материалов диоксид свинца – оксид вентельного металла (TiO_2) зависит от содержания последнего в композите. Использование материалов PbO_2 - TiO_2 позволяет существенно увеличить скорость электрохимического окисления п-нитроанилина.

Таким образом, полученные композиционные материалы могут быть рекомендованы в качестве электрокатализаторов для

различных электрохимических процессов, в том числе электрохимического разрушения токсичных органических веществ и других процессов, где требуются аноды с высоким перенапряжением выделения кислорода.

Литература

- [1] Sandro Cattarin, Marco Musiani. // *Electrochimica Acta* 2006. Vol. 52. № 4. P. 1339–1348.
- [2] Guoting Li, Jiuwei Qu, Xiwang Zhang, Jiantuan Ge. // *Water Reserch* 2006. Vol. 40. - №4. P.213 – 220.
- [3] Trasatti S. Oxygen and chlorine evolution at conductive metallic oxides / S. Trasatti, G. Lodi // *Electrodes of conductive metallic oxides. Part B.* - Amsterdam: Elsevier. - 1981. - P. 521-626.
- [4] А.Б. Величенко Композиционные материалы на основе диоксида свинца: получение, физико–химические свойства и электрокаталитическая активность / А.Б. Величенко, Л.В. Дмитрикова, В.А. Книш, Д. Девильи // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2011. – №4(1). – С. 110 – 112.
- [5] А. В. Velichenko Electrodeposition PbO_2 – TiO_2 and PbO_2 – ZrO_2 and its physicochemical properties / A. B. Velichenko, V. A. Knysh, T. V. Luk'yanenko, D Devilliers // *Materials Chemistry and Physics.* – 2012. – Vol. 131, № 3. – P. 686-693.
- [6] Т.В. Лукьяненко Электрохимическая конверсия салициловой кислоты и ее производных на модифицированных ионами Bi^{3+} и Ce^{3+} диоксидносвинцовых анодах / Т.В. Лукьяненко, В. А. Книш, О.Б. Шмычкова Л.В. Дмитрикова, К.Ю. Калинина, А.Б. Величенко // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2014. – № 2. – С. 34–40.
- [7] Velichenko A. B. Kinetics of lead dioxide electrodeposition from nitrate solutions containing colloidal TiO_2 / A. B. Velichenko , R. Amadelli, V. A. Knysh , T. V. Luk'yanenko, F. I. Danilov // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 2009. – Vol. 632. – P. 192-196.
- [8] Velichenko A. B. PbO_2 – TiO_2 Composites: Electrosynthesis and Physicochemical Properties / A. B. Velichenko , V. A. Knysh , T. V. Luk'yanenko, D. Devilly, F. I. Danilov // *Russian Journal of Applied Chemistry.* – 2008. - Vol. 81. - № 6. - P. 994–999.
- [9] Study of the oxidation of solutions of *p*-chlorophenol and *p*-nitrophenol on Bi-doped PbO_2 electrodes by UV-Vis and FTIR in situ spectroscopy / C. Borrás, T. Laredo, J. Mostany [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2004. – Vol. 49. – P.641–648.
- [10] Jimenez Jado N. E. Electrochemical degradation of nitroaromatic wastes in sulfuric acid solutions: Part I / N. E. Jimenez Jado, C. Fernandez Sanchez, J. R. Ochoa Gomez // *J. Appl. Electrochem.* – 2004. Vol. 34. – P. 551–556.